

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-306451

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>C 08 L 23/26  
C 08 J 3/02  
C 09 D 11/02

識別記号

LDB  
CES  
PTC  
101

庁内整理番号

7107-4J  
C-8115-4F  
A-7038-4J

⑭ 公開 平成1年(1989)12月11日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全11頁)

⑮ 発明の名称 変性エチレン系重合体微粒子分散体およびその製造方法

⑯ 特 願 昭63-136707

⑰ 出 願 昭63(1988)6月3日

⑱ 発 明 者 森 永 章 夫 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑲ 発 明 者 木 上 猛 夫 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑳ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

㉑ 代 理 人 弁理士 鈴木 俊一郎

明 細 書

## 1. 発明の名称

変性エチレン系重合体微粒子分散体  
およびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1) 炭化水素系有機溶媒と、該溶媒中に分散された微粒子状の樹脂とからなる微粒子分散体において、

該樹脂が、不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性された変性エチレン系重合体からなり、該樹脂の平均分散粒径が0.3～20μmであり、

該変性エチレン系重合体の酸価が0.3～75mg-KOH/gであり、

該微粒子分散体中における該変性エチレン系重合体の濃度が15～60重量%であり、かつ、

該微粒子分散体中における水分含有率が3重量%以下であることを特徴とする変性エチレン系重合体微粒子分散体。

2) 不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性さ

れた、0.3～75mg-KOH/gの酸価を有する変性エチレン系重合体が、該重合体を構成するカルボキシル基の少なくとも1部を塩基性物質で中和することにより、平均分散粒径が0.3～20μmの微粒子として水性分散媒中に分散されてなる水性分散体に、少なくとも中和に消費された塩基性物質を中和するのに必要な量の酸を加えて該微粒子を凝集させて凝集物と水とを分離し、得られた凝集物を、未乾燥の状態で、親水性溶媒を用いて洗浄した後、該凝集物を炭化水素系有機溶媒に再分散させることを特徴とする変性エチレン系重合体微粒子分散体の製造方法。

3) 前記水性分散体が、親水性・親油性バランス(HLB)が12以下である界面活性剤を含むことを特徴とする請求項第2項に記載の変性エチレン系重合体微粒子分散体の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 発明の技術分野

本発明は、変性エチレン系重合体微粒子分散体およびその製造方法に関し、より詳細には、たと

えば油性印刷インキの配合剤として有用性の高い変性エチレン系重合体微粒子の炭化水素系有機溶媒分散体およびその製造方法に関する。

#### 発明の技術的背景ならびにその問題点

従来から、油性印刷インキ、特に平版またはオフセット印刷インキにおけるタック性、耐摩耗性などを改良するため、印刷インキにはポリエチレンワックスなどが配合されている。このような場合には、配合されるワックス類は、印刷インキ中に均一に混合される必要がある。

このように、印刷インキ中にワックス類を均一に配合する方法としては、粉砕ワックスを用いる方法、固体ワックスを練込む方法、オイル中で品析させたワックスを用いる方法などが知られている。

ところが、上記のような印刷インキにワックスを配合する方法の内で、前記粉砕ワックスを用いる方法あるいは固体ワックスを練込む方法では、ワックス粒子の粒径分布が広いために、このようなワックスが配合された印刷インキでは鮮明な印

刷像が得られないという問題点があり、またこのような方法においては、印刷インキにワックスを多量に配合しないと所望の効果が得られないという問題点がある。さらに、前記の品析ワックスを用いる方法では、品析ワックスの粘度が高く、従って低濃度の品析ワックスしか得られず、印刷インキに多量に配合する必要があるという問題点がある。

一方、平版インキ用重合体分散物を製造する方法として、特開昭60-6730号公報には、重合体含有水性乳化物を凝固させ、得られた乳化物凝固体に非水ビヒクルを添加し、次いで乳化物凝固体と非水ビヒクルとの混合物を水相が分離されるまで攪拌し、このようにして分離された水相を除去し、前記分散物を製造する方法（フラッシング法）が記載されている。

しかしながら、上記の混合物は粘度がかなり高いために、混合物を攪拌する際に、強力なニーダーを必要とするという操作上の難点があり、しかも重合体粒子の分散状態も必ずしも良好とは言

えない。

ところで、特開昭61-66723号公報には、エポキシ系化合物エマルジョンをアミン系化合物で粒子状に硬化して得たエポキシ系球状粒子をスラリーから分散媒置換法で有機溶媒に分散させることを特徴とするエポキシ系球状粒子の有機溶媒への分散方法が開示されている。

この方法では、具体的には界面活性剤で分散されたエポキシ樹脂粒子を、逡過することにより、水とエポキシ樹脂粒子とを分離している。このように分散状態にある粒子を直接逡過する方法においては逡過効率が著しく低くなる。従って、このような方法は、工業的にインキを製造するような方法には利用しにくいという問題点を有している。

しかも、この方法により得られるエポキシ樹脂はインキの耐摩耗性を向上させるとの効果はないので、インキ配合剤としては使用することができない。

#### 発明の目的

本発明は、上記のような従来技術の問題点を解

決しようとするものであって、以下の目的を有している。

すなわち、本発明の第1の目的は、炭化水素系有機溶媒中に変性エチレン系重合体の微粒子が均一に分散した分散体であって、水分含有率が非常に低い変性エチレン系重合体微粒子の有機溶媒分散体を提供することにある。

本発明の第2の目的は、たとえば、インキに少量配合することによってインキのタック性、耐摩耗性、乾穿防止性能、耐スリップ性などの特性を向上させることができる変性エチレン系重合体微粒子の有機溶媒分散体を提供することにある。

本発明の第3の目的は、上記変性エチレン系重合体微粒子分散体を、複雑な操作や格別の装置を用いることなく、効率的に製造することができる方法を提供することにある。

#### 発明の概要

本発明に係る変性エチレン系重合体微粒子分散体は、炭化水素系有機溶媒と、該溶媒中に分散された微粒子状の樹脂とからなる微粒子分散体にお

いて、

該樹脂が、不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性された変性エチレン系重合体からなり、該樹脂の平均分散粒径が $0.3 \sim 20 \mu m$ であり、

該変性エチレン系重合体の酸価が $0.3 \sim 75 \text{ mg-KOH/g}$ であり、

該微粒子分散体中における該変性エチレン系重合体の濃度が $15 \sim 60$ 重量%であり、かつ、

該微粒子分散体中における水分含有率が3重量%以下であることを特徴としている。

本発明に係る変性エチレン系重合体微粒子分散体の製造方法は、不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性された、 $0.3 \sim 75 \text{ mg-KOH/g}$ の酸価を有する変性エチレン系重合体が、該重合体を構成するカルボキシル基の少なくとも1部を塩基性物質で中和することにより、平均分散粒径が $0.3 \sim 20 \mu m$ の微粒子として水性分散媒中に分散されてなる水性分散体に、少なくとも中和に消費された塩基性物質を中和するのに必要な量の酸を加えて該微粒子を凝集させて凝集物と水とを

分離し、得られた凝集物を、未乾燥の状態で、親水性溶媒を用いて洗浄した後、該凝集物を炭化水素系有機溶媒に再分散させることを特徴としている。

本発明に係る変性エチレン系重合体微粒子分散体は、上記のように、特定のエチレン系重合体が炭化水素系有機溶媒中に微粒状に安定に分散され、かつ水分含有率が低い。従ってこの変性エチレン系重合体微粒子分散体を、たとえば油性インキに添加することにより、インキのタック性、耐摩耗性などが向上し、さらに転写防止、耐スリップ性などの特性も改善される。しかも分散質であるこの変性エチレン系重合体微粒子は粒径が微細で、均斉であることから、この分散質が分散されている変性エチレン系重合体微粒子分散体を、従来のワックス類に比して油性インキに少量添加するだけで上記効果が得られる。

また、本発明の製造方法によれば、複雑な操作や格別の装置を必要とすることなく、通常用いられている装置を用いて効率的に変性エチレン系重

合体微粒子分散体を製造することができる。

#### 発明の具体的説明

以下、本発明に係る変性エチレン系微粒子分散体について説明する。

本発明に係る変性エチレン系重合体微粒子分散体は、基本的には、炭化水素系有機溶媒と、該溶媒中に分散された微粒子状の樹脂とから構成されている。

この微粒子状の樹脂は、不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性された変性エチレン系重合体から形成されている。

本発明で用いられる変性エチレン系重合体は、酸価が $0.3 \sim 75 \text{ mg-KOH/g}$ 、好ましくは $1.5 \sim 30 \text{ mg-KOH/g}$ である。この酸価が $0.3 \text{ mg-KOH/g}$ よりも小さい場合には、得られた変性エチレン系重合体の粒径が大きくなるため好ましくなく、また $75 \text{ mg-KOH/g}$ よりも大きい場合には、この微粒子の親水性が増すので、炭化水素系有機溶媒へ再分散させることが困難になるため好ましくなく、

本発明に係る変性エチレン系重合体微粒子分散体では、分散されている変性エチレン系重合体微粒子の平均分散粒径(メジアン径)が $0.3 \sim 20 \mu m$ 、好ましくは $2 \sim 10 \mu m$ である。この平均分散粒径が、 $0.3$ 未満では、インキ膜厚より小さ過ぎるため耐摩耗性が得られなくなるため好ましくなく、また、 $20 \mu m$ を超えると、インキ面の光沢が悪くなるため好ましくない。

また、本発明に係る変性エチレン系重合体微粒子分散体中における前記変性エチレン系重合体の濃度は、 $15 \sim 60$ 重量%、好ましくは $30 \sim 50$ 重量%である。この濃度が $15$ 重量%未満では、インキへ添加する該分散体の量が増え、従って同伴する分散媒の量がインキ中で無視できない量となりインキ媒体と分散媒が同種類である必要が生じ、汎用性が乏しくなるため好ましくなく、また、 $60$ 重量%を超えると、該分散体の粘度が高くなり作業性が悪くなるため好ましくない。

本発明の微粒子分散体の水分含有率は、3重量%以下、好ましくは2.0重量%以下、特に好ま

しくは0~1.0重量%の範囲内にある。この水分含有率を3重量%以下にすることによって、たとえばインキ用の配合剤として有効に使用することができる。また、貯蔵容器の防錆処理を簡単に済ませることができるとの利点もある。従って、水分含有率が3重量%を超えると、たとえば、インキ配合剤として使用した場合に、タック性あるいは耐摩耗性などの特性が充分に向上せず、また、グラビアインキに使用すると色抜けがおきるとの傾向がある。

なお、本願出願人は、「変性エチレン系微粒子分散体およびその製造方法」の発明について既に出版している(特願昭62-201848号)。この出版に係る発明は、概略、特定の変性エチレン系重合体からなる微粒子の水性分散体に、酸を添加することにより前記微粒子を凝集させた後、水を除去することなく、この凝集物に炭化水素有機溶媒を添加して前記微粒子を溶媒相中に移行させ、次いで水相を除去することにより、変性エチレン系微粒子分散体を製造する方法である。

次に、本発明に係る変性エチレン系重合体微粒子分散体の製造方法について説明する。

#### 変性エチレン系重合体

本発明に用いられる変性エチレン系重合体は、エチレン系重合体を不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性することにより得られる。

本発明において変性されるエチレン系重合体としては、エチレンの単独重合体、またはエチレンとプロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘブテン、1-ヘキセン、1-デセン、1-ドデセンなどの他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体などが挙げられる。具体的には、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレンあるいは高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン-1三元共重合体、エチレン-ペンテン-1共重合体、エチレン-4-メチルペンテン-1共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重

合体、水性分散体中から炭化水素分散媒中に変性エチレン系共重合体を移行させる際に、少量の水も移行してしまうため、得られる分散体中の水分含有率は、一定以下に制御することはできず、この分散体における水分含有率は、通常は5~20重量%程度であった。

本発明の微粒子分散体では、微粒子の分散粒径分布が著しくシャープであり、分散粒径の標準偏差( $\sigma$ )は、通常、20 $\mu$ m以下であり、特に好適な製造条件を設定することにより5 $\mu$ m以下にすることができる。

また、この変性エチレン系重合体微粒子分散体では、微粒子の粒径が微細であり、しかも、エチレン系重合体濃度を一定の範囲内で、変動させることができる。しかも高濃度にするることによっても分散体の粘度が著しく上昇することが少ない。たとえば濃度40重量%の分散体は、温度25℃で測定した粘度(B型粘度計を用いて測定)が、通常は、1~10,000センチポイズ、特に20~1,000センチポイズである。

合体などが挙げられる。

このような未変性のエチレン系重合体の固有粘度 $[\eta]$ は、一般に5 dl/g以下、好ましくは0.04~1 dl/gの範囲内にあることが望ましい。

このような未変性のエチレン系重合体のうちでも、固有粘度 $[\eta]$ が0.08~0.5 dl/gで、しかも密度が0.91~0.98 g/ccの範囲内にあるポリエチレンあるいはエチレン-プロピレン共重合体の変性微粒子分散体を印刷インキに配合することにより、良好なワックスとして作用する。

上記のようなエチレン系重合体を変性して得られる変性エチレン系重合体には、不飽和カルボン酸またはその誘導体を用いて所定濃度に変性されたカルボキシル変性エチレン系重合体、および高濃度に変性されたカルボキシル変性エチレン系重合体と、未変性の上記エチレン系重合体との組成物があり、本発明においては、前記の変性エチレンのいずれをも用いることができる。

本発明において、用いられる不飽和カルボン酸またはその誘導体としては、共重合可能な二重結合と、少なくとも1つのカルボキシル基を有する化合物、およびこの化合物の酸無水物、ならびに共重合可能な二重結合と、塩基との反応によって電離したカルボキシル基を生じさせ得る基とを有するエチレン系不飽和単量体など（以下、これらを併せて単に「エチレン系不飽和カルボン酸単量体」ということがある）を挙げることができる。このようなエチレン系不飽和カルボン酸単量体としては、具体的には、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ナジック酸<sup>®</sup>（エンドシス-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸）、無水マレイン酸、無水シトラコン酸などのエチレン系不飽和カルボン酸またはその無水物および上記の不飽和カルボン酸のメチル、エチル、プロピルなどのモノエステル、ジエステルなどの不飽和カルボン酸エステルなどが挙げられるが、中でも、

アクリル酸、メタクリル酸または無水マレイン酸が好ましく用いられる。

このようなエチレン系不飽和カルボン酸単量体をエチレン系重合体にグラフト重合、ブロック重合あるいはランダム重合させることにより、本発明で用いられる変性エチレン系重合体を得ることができる。

このようなエチレン系不飽和カルボン酸単量体は、得られる変性エチレン系重合体の酸価が、前述の範囲内になるような量で使用される。なお、前述のようにエチレン系重合体を高濃度で変性した場合には、酸価が前述の範囲内になるように変性エチレン系重合体を未変性のエチレン系重合体で希釈して用いることができる。たとえばカルボキシル変性エチレン系重合体と未変性エチレン系重合体とを混合して使用する場合、カルボキシル変性エチレン系重合体と未変性重合体とは、通常は、1:99~50:50、好ましくは3:97~20:80の重量比で混合される。

また、エチレン系不飽和カルボン酸単量体の使

用量によって、得られる変性エチレン系重合体の結晶化度が変化するため、後述の再分散溶媒に対する変性エチレン系共重合体の溶解性を考慮して、エチレン系不飽和カルボン酸単量体の使用量は設定される。

なお、エチレン系不飽和カルボン酸単量体と上記共重合体とを反応させる際には、共重合体の結晶化度を高く保ち得るように共重合体に対するエチレン系不飽和カルボン酸単量体の使用量が決定される。

このようにすることにより、得られる変性エチレン系重合体が、後述するような再分散媒となる有機溶媒に溶解することを防止できる。

たとえば再分散媒としてトルエン、ヘキサンなどの炭化水素系有機溶媒を用いる場合には、結晶化度が45%以上になるように、エチレン系不飽和カルボン酸単量体を用いることが好ましい。このようにして得られた共重合体の固有粘度 $[\eta]$ （デカリン溶媒、35℃で測定）は、一般に5 dl/g以下、好ましくは0.04~1 dl/g

の範囲内にある。

本発明で用いられるカルボキシル変性エチレン系重合体としては、アクリル酸、メタクリル酸または無水マレイン酸をグラフトした変性エチレン系重合体が好ましく、さらにこのような変性エチレン系重合体の固有粘度 $[\eta]$ が、0.04~0.5 dl/gの範囲内にあることが好ましい。

#### 水性分散体の製造

本発明で用いられる水性分散体は、前述した変性エチレン系重合体を溶解し、次いでこの変性エチレン系重合体中のカルボキシル基の少なくとも一部を、塩基性物質を含む水性媒体中で中和するとともに、この重合体を水中油型分散体に転相させることにより得られる。

このように、変性エチレン系重合体を溶解し、次いで、変性エチレン系重合体のカルボキシル基の少なくとも一部を中和することにより、カルボキシル基が水性分散媒中で高度に電離され、これに伴って水が溶解樹脂中に引き込まれるとともに、水相との界面にアニオン状態のカルボキシル基が

配向して、アニオン性の乳化微粒子分散体が形成される。この微粒子はアニオン性カルボキシル基によって、自己乳化性および自己分散性を示すため、その微粒子の平均分散粒径は、 $0.03 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 10 \mu\text{m}$ と微細である。またその粒径の標準偏差値は $20 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下であって、粒度分布は極めてシャープである。

本発明において変性エチレン系重合体を微粒子状に分散させるための中和に用いられる塩基性物質としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニアおよびアミンなどのように、水中で塩基として作用する物質、アルカリ金属の酸化物、水酸化物、弱酸塩、水素化物、アルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、弱酸塩、水素化物などのように、水中で塩基として作用する物質、これら金属のアルコキシドなどが挙げられる。このような物質の具体例を以下に示す。

アルカリ金属としては、たとえばナトリウム、カリウムを挙げることができ、またアルカリ土類

金属としては、たとえば、カルシウム、ストロンチウム、バリウムを挙げることができ、

アミンとしては、たとえばヒドロキシルアミン、ヒドラジンなどの無機アミン、メチルアミン、エチルアミン、エタノールアミン、シクロヘキシルアミンなどの有機アミンを挙げることができ、

アルカリ金属およびアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、水素化物としては、たとえば酸化ナトリウム、過酸化ナトリウム、酸化カリウム、過酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、水酸化ナトリウム、水素化カリウム、水素化カルシウムを挙げることができ、

アルカリ金属およびアルカリ土類金属の弱酸塩としては、たとえば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素カルシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウムを挙げることができ、

アンモニアおよびアミンの化合物としては、た

たとえば水酸化アンモニウム、四級アンモニウム化合物などを挙げることができ、この四級アンモニウム化合物としては、たとえばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ヒドラジン水和物などを挙げることができる。

中和に用いられる塩基性物質は、カルボキシル基の少なくとも一部、好ましくは20%以上が中和されるような量で用いられることが望ましい。

変性エチレン系重合体と共に水性分散体を形成する水は、変性エチレン系重合体基準で一般に100~9900重量%、好ましくは400~900重量%の量で用いられる。変性エチレン系重合体と塩基性物質が溶解された水とは、変性エチレン系重合体の溶解温度以上、好ましくは130~200℃の温度で混合されることが望ましい。変性エチレン系重合体と塩基性物質水溶液とは、高剪断攪拌下に混合されることが好ましく、通常は、ニーダー、加圧型ホモミキサーあるいは単軸または多軸の押出型混練機などが用いられる。

本発明において、上記のようにして得られた水

性分散体は、界面活性剤を含むことが好ましい。界面活性剤は変性エチレン系重合体を微粒子状に分散させる際に水に添加することもできるし、また、分散後に水性分散体中に添加することもできる。

このように界面活性剤を添加することにより、凝集した変性エチレン系重合体微粒子を有機溶媒に容易に再分散させることができる。

本発明において、界面活性剤を使用する場合、界面活性剤としては、親水性・親油性バランス(HLB)の低いノニオン界面活性剤、好ましくはHLBが12以下、さらに好ましくは10以下、特に好ましくは5~10の範囲のノニオン界面活性剤が用いられる。具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミドエーテル、多価アルコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸エステル、脂肪酸ショ糖エステル、アルキロールアミド、ポ

リオキシアルキレンブロックコポリマーなどの内で、HLBが上記範囲内にある界面活性剤が用いられる。

これらのノニオン界面活性剤では一般に、ポリオキシエチレン単位の含有量が減少するとHLBが低下するので、エチレンオキサイドの付加モル数を調節することにより、所望のHLBのノニオン界面活性剤が得られる。ノニオン系界面活性剤の添加量は、変性エチレン系重合体当たり0.1～10重量%、好ましくは0.3～2.0重量%の範囲が望ましい。

#### 微粒子の炭化水素系有機溶媒分散体の製造

本発明では、上記水性分散体に、少なくとも中和に消費された塩基性物質を中和させるに必要な量の酸を添加することにより、分散状の変性エチレン系重合体微粒子を凝集させる。

すなわち、水性分散体に酸を添加すると、カルボキシルアニオンの対イオンとなっている塩基が酸で中和され、カルボキシル基は、電離度の小さい水素イオン型となる。このため、変性エチレン

系重合体微粒子は水中における自己乳化性または自己分散性が大巾に減少し、凝集する。

塩基の中和に用いられる酸としては、たとえば硫酸、塩酸、硝酸、リン酸などの無機酸または各種スルホン酸などの有機酸が用いられる。このような酸を用いると、中和反応の結果形成される塩は水溶性を示す。このような酸は、水相のpHが通常6以下、好ましくは2～4となるような量で用いられる。

本発明において、中和時における水性分散体の温度は室温で充分であるが、所望により、60℃程度まで加温してもよく、また、水性分散液の濃度は、操作性を考慮すると、5～50重量%の範囲が好ましい。

本発明においては、このように凝集した変性エチレン系重合体微粒子と水とを分離する。

分離方法は、特に限定されないが、本発明ではたとえば、フィルター通過、遠心分離、浮上分離などの方法が用いられる。なお、フィルターを備えた遠心分離装置を用いれば、水の除去操作と、

ウェットケーキの親水性溶媒による後述するような洗浄操作とを同一装置で効率的に行なうことができる。

本発明においては、得られた凝集物のウェットケーキを、乾燥しないうちに親水性溶媒で洗浄することにより、ウェットケーキ中に残存する水分を親水性溶媒で置換して除去する。

このように、ウェットケーキを親水性溶媒で洗浄することにより、残存する水分のほとんどを除去できる。そして、このように親水性溶媒で洗浄することによつては、ウェットケーキが乾燥状態になることはない。従つて、変性エチレン系重合体が本来有している親油性が損なわれることなく、変性エチレン系重合体微粒子は、有機溶媒に対する微粒子の再分散性が低下することはない。

本発明において、親水性溶媒としては、水および再分散媒となる炭化水素系有機溶媒の両者に各々常温で10重量%以上溶解する溶媒が用いられる。このような親水性溶媒としては、アルコール類、ケトン類、エーテル類が好ましく用いられ

る。

なお後述する再分散に用いられる分散媒が親水性溶媒であるときには、上記ウェットケーキの洗浄に、再分散媒と同一の親水性溶媒を用いることもできる。親水性溶媒は、ウェットケーキ中の微粒子と同重量もしくはそれ以上の量で用いられる。本発明では、親水性溶媒で洗浄されたウェットケーキを炭化水素系有機溶媒中に再分散させる。

炭化水素系有機溶媒としては、任意の有機溶媒を用いることができるが、たとえばグラビアインキなどの配合剤として本発明に係る変性エチレン系微粒子分散体を用いる場合には、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、イソプロピルアルコールなどが好ましく、オフセットインキなどの配合剤として用いる場合には、上記の溶媒よりも高沸点のn-デカン、軽油または軽油の分留溶剤等を用いることが好ましい。

再分散には、通常、攪拌手段を有する攪拌装置を用い、10分～300分間攪拌すればよい。特にホミキサーのような高性能分散装置を用いる

ことにより、再分散をより効率的に行なうことができる。

このように、ウェットケーキを炭化水素系有機溶媒に再分散させることにより、変性エチレン系重合体微粒子が有機溶媒中に分散した分散体(変性エチレン系重合体微粒子分散体)が得られる。

このようにして得られた変性エチレン系重合体微粒子分散体では、水分含有率が3重量%以下、好ましくは2重量%以下、特に好ましくは0~1.0重量%の範囲になる。

この変性エチレン系重合体微粒子分散体には、その貯蔵安定性を高めるために、油溶性高分子重合体または有機ペントナイトのような分散剤あるいは粘度調整剤を配合してもよい。

このような変性エチレン系重合体微粒子分散体は、種々の用途に用いることができるが、特にインキ用配合剤としての有用性が高い。

#### 発明の効果

本発明の変性エチレン系重合体微粒子分散体は、特に水分含有率が低く、しかも、この分散体中の

および水酸化カリウム0.96g(前記無水マレイン酸変性エチレン-プロピレン共重合体中のカルボキシル基に対して0.8当量)を入れ、140℃に加熱して5000rpmで攪拌しながら、前述の変性エチレン系重合体400gを、140℃溶融状態でギアポンプによって1時間かけて上記ミキサーに供給した。さらに30分攪拌後、室温まで冷却して変性エチレン系重合体微粒子の水性分散液を得た。平均分散粒径は、4 $\mu$ mであった。

#### 参考例2

参考例1において変性エチレン系重合体として、極限粘度 $[\eta]$ が0.22dl/gであり、酸価が3.4mg-KOH/gであり、結晶化度が80%である無水マレイン酸変性低圧法ポリエチレン共重合体を用いた以外は、参考例1と同様にして水性分散液を得た。

変性エチレン系重合体微粒子の平均分散粒径は、3.5 $\mu$ mであった。

#### 参考例3

微粒子の粒径が微細かつ均質な分散体である。このような分散体をアルコール系グラビアインキ用あるいはMIUK(メチルイソブチルケトン)系グラビアインキ用の添加剤として少量(たとえば固形分として0.3~5重量%配合)使用することにより、タック性および耐摩耗性、耐スリップ性などの特性に優れたインキを得ることができる。

このような優れた特性を有する変性エチレン系重合体微粒子分散体は、上述のような本発明の製造方法を採用することにより容易に製造することができる。

以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 参考例1

変性エチレン系重合体として、極限粘度 $[\eta]$ が0.15dl/g、酸価が3.0mg-KOH/g、プロピレン含量が7重量%、そして結晶化度が65%である無水マレイン酸変性エチレン-プロピレン共重合体を用いた。

内容量4lの耐圧ホモミキサーに水1500cc

参考例1において変性エチレン系重合体として極限粘度 $[\eta]$ が0.7dl/gであり、酸価が20mg-KOH/gであり、結晶化度が57%であるアクリル酸グラフト高圧法低密度ポリエチレンを用い、加熱温度を200℃とした以外は、参考例1と同様にして変性エチレン系重合体微粒子の水性分散液を得た。

変性エチレン系重合体微粒子の平均分散粒径は、10 $\mu$ mであった。

#### 参考例4

参考例1において変性エチレン系重合体として極限粘度 $[\eta]$ が0.8dl/gであり、酸価が3.0mg-KOH/gであり、結晶化度が58%である無水マレイン酸変性高圧法低密度ポリエチレンを用い、加熱温度を200℃とした以外は、参考例1と同様にして変性エチレン系重合体微粒子の水性分散液を得た。

変性エチレン系重合体微粒子の平均分散粒径は、10 $\mu$ mであった。

#### 参考例5



参考例1において変性エチレン系重合体として  
 極限粘度 $[\eta]$ が $1.0 \text{ dl/g}$ であり、酸価が  
 $3.0 \text{ mg-KOH/g}$ であり、結晶化度が15%であ  
 る無水マレイン酸変性エチレン-1-ブテン共重  
 合体を用い、加熱温度を $200^\circ\text{C}$ とした以外は、参  
 考例1と同様にして変性エチレン系重合体微粒子  
 の水性分散液を得た。

変性エチレン系重合体微粒子の平均分散粒径は、  
 $4 \mu\text{m}$ であった。

#### 参考例6

参考例1において変性エチレン系重合体として  
 極限粘度 $[\eta]$ が $0.6 \text{ dl/g}$ であり、酸価が  
 $3.0 \text{ mg-KOH/g}$ であり、結晶化度が20%であ  
 る無水マレイン酸変性エチレン-酢酸ビニル共重  
 合体を用い、加熱温度を $200^\circ\text{C}$ とした以外は、参  
 考例1と同様にして変性エチレン系重合体微粒  
 子の水性分散液を得た。

変性エチレン系重合体微粒子の平均分散粒径は、  
 $7 \mu\text{m}$ であった。

#### 実施例1

このウェットケーキを、120部のn-デカンを  
 入れたビーカー中に投入し、30分間500rpm  
 で撹拌し、変性エチレン系微粒子分散体(n-デカ  
 ン分散体)を得た。

得られた分散体を分析したところ、水分含有率  
 は0.5重量%であり、固型分は44重量%であ  
 り、平均分散粒径は $4 \mu\text{m}$ であり、目開き100  
 メッシュ金網で濾過したときの残渣は、固型分当  
 り0.5重量%であった。

#### 実施例2

実施例1において界面活性剤を用いなかった以  
 外は、実施例1と同様の操作を行なって変性エチ  
 レン系微粒子分散体(n-デカン分散体)を得た。

得られた分散体を分析したところ、水分含有率  
 は2.5重量%であり、固型分は44重量%であ  
 り、平均分散粒径は $4 \mu\text{m}$ であり、目開き100  
 メッシュの金網で濾過したときの残渣は1.5重  
 量%であった。

#### 実施例3

実施例1において変性エチレン系重合体微粒子

参考例1で得られた変性エチレン系重合体微粒  
 子の水性分散液を、固型分濃度が10重量%とな  
 るまで蒸留水で希釈し、原料とした。

原料200gを、撹拌羽根が備えた500cc  
 ビーカーに入れた。なお、以下の操作中、「部」  
 とは原料中の固型分を100重量部とした場合に  
 おける添加物の重量部の意味である。

この原料に界面活性剤(ポリオキシエチレン-  
 ノニルフェニルエーテル、HLB=7.8)を  
 0.5部添加し、10分間、500rpmで撹拌し  
 た。

次いでこの原料に0.1N塩酸を40部添加し、  
 10分間500rpmで撹拌して中和した。この中  
 和により変性エチレン系重合体微粒子が凝集した。

次に凝集した変性エチレン系重合体微粒子を  
 ペーパーフィルターを用いて吸引濾過し、大半の  
 水分を除去し、ウェットケーキを得た。

このウェットケーキに500部のイソプロピル  
 アルコールを加え、フィルター上で撹拌洗浄した  
 後、再度吸引濾過し、ウェットケーキを得た。

の水性分散液として参考例1で得られた水性分散  
 液の代わりに参考例2で得られた水性分散液を用  
 い、凝集剤として0.1N HClを、親水性溶媒  
 としてアセトン、有機溶媒としてトルエンを用  
 いた以外は、実施例1と同様の操作を行なって変  
 性エチレン系微粒子分散体(アセトン分散体)を  
 得た。

得られた分散体を分析したところ、水分含有率  
 は0.4重量%であり、固型分は44重量%であ  
 り、平均分散粒径は $3.5 \mu\text{m}$ であり、目開き  
 100メッシュの金網で濾過したときの残渣は  
 0.6重量%であった。

#### 実施例4

実施例1において参考例4の水性分散液を水で  
 希釈し、濃度20%としたものを原料として用い  
 た以外は、実施例1と同様の操作を行なって変性  
 エチレン系微粒子分散体(n-デカン分散体)を得  
 た。

得られた分散体を分析したところ、水分含有率  
 は0.6重量%であり、固型分は44重量%で

あり、平均分散粒径は $10\mu\text{m}$ であり、目開き $100$ メッシュの金網で濾過したときの残渣は $0.8$ 重量%であった。

#### 実施例5

実施例1において参考例3の水性分散液を用いる以外は、実施例1と同様の操作を行なって変性エチレン系微粒子分散体(n-デカン分散体)を得た。

得られた分散体を分析したところ、水分は $0.7$ 重量%であり、固型分は $44$ 重量%であり、平均分散粒径は $10\mu\text{m}$ であり、目開き $100$ メッシュの金網で濾過したときの残渣は $0.8$ 重量%であった。

#### 実施例6

実施例1において参考例5の水性分散液を水で希釈し、濃度 $10\%$ とした水性分散体を原料として用いた以外は、実施例1と同様の操作を行なって変性エチレン系微粒子分散体(n-デカン分散体)を得た。

得られた分散体を分析したところ、水分含有率

得られた分散体を分析したところ、水分含有率は $0.3$ 重量%であり、固型分は $40$ 重量%であり、平均分散粒径は $4.0\mu\text{m}$ であり、目開き $100$ メッシュの金網で濾過したときの残渣は $0.4$ 重量%であった。

#### 実施例9

実施例1においてn-デカンの代りに酢酸エチルを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行なって変性エチレン系微粒子分散体(酢酸エチル分散体)を得た。

得られた分散体を分析したところ、水分含有率は $0.4$ 重量%であり、固型分は $40$ 重量%であり、平均分散粒径は $4.0\mu\text{m}$ であり、目開き $100$ メッシュの金網で濾過したときの残渣は $0.2$ 重量%であった。

#### 実施例10

実施例1においてn-デカンの代りにテトラクロルエチレンを用いる以外は、実施例1と同様の操作を行なって変性エチレン系微粒子分散体(テトラクロルエチレン分散体)を得た。

は $1.0$ 重量%であり、固型分は $43$ 重量%であり、平均分散粒径は $4.0\mu\text{m}$ であり、目開き $100$ メッシュの金網で濾過したときの残渣は $0.9$ 重量%であった。

#### 実施例7

実施例1において参考例6の水性分散液を水で希釈し、濃度 $10\%$ とした水性分散体を原料として用いた以外は、実施例1と同様の操作を行なって変性エチレン系微粒子分散体(n-デカン分散体)を得た。

得られた分散体を分析したところ、水分含有率は $1.0$ 重量%であり、固型分は $43$ 重量%であり、平均分散粒径は $7\mu\text{m}$ であり、目開き $100$ メッシュの金網で濾過したときの残渣は $1.0$ 重量%であった。

#### 実施例8

実施例1においてn-デカンの代りにMIBK(メチルイソブチルケトン)を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行なって変性エチレン系微粒子分散体(MIBK分散体)を得た。

得られた分散体を分析したところ、水分含有率は $0.2$ 重量%であり、固型分は $34$ 重量%であり、平均分散粒径は $4.0\mu\text{m}$ であり、目開き $100$ メッシュの金網で濾過したときの残渣は $0.2$ 重量%であった。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
粒子構成ポリマー	PE-WAX (HM425P) (C <sup>+</sup> , 7重量%含有)	PE-WAX (HM425P)	PE-WAX (HM400P) (PE Homo)	PE (ミラソンFL-60)	PE (ミラソンFL-60) (アクリル酸変性)
平均分散粒径 (μm)	4	4	3.5	10	10
固型分濃度 (%)	10	10	10	20	10
界面活性剤	ポリオキシエチレン ノニルフェニルエーテル HLB=7.8	なし	ポリオキシエチレン ノニルフェニルエーテル HLB=7.8	ポリオキシエチレン ノニルフェニルエーテル HLB=7.8	ポリオキシエチレン ノニルフェニルエーテル HLB=7.8
界面活性剤 (部)	0.5		0.5	0.5	0.5
凝集剤	0.1NH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1NH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1NHC#	0.1NHC#	0.1NHC#
凝集剤 (部)	40	40	40	40	40
親水性溶媒	イソプロピル アルコール	イソプロピル アルコール	アセトン	アセトン	アセトン
親水性溶媒 (部)	500	500	500	500	500
分散時間	30分	30分	30分	30分	30分
有機溶媒	n-デカン	n-デカン	トルエン	トルエン	トルエン
有機溶媒 (部)	120	120	120	120	120
分散体中水分 (%)	0.5	2.5	0.4	0.6	0.7
分散体中固型分 (%)	44	44	44	44	44
堆積膜厚 (μm)	4.0	4.0	3.5	10	10
分散体100メッシュ通過 残渣 (対固型分) (%)	0.5	1.5	0.6	0.8	0.7

表 1 続表

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
粒子構成ポリマー	PBR (IF-A20090)	EVA (EVA20)	PE-WAX (HM425P) (C <sup>+</sup> , 7重量%含有)	PE-WAX (HM425P)	PE-WAX (HM425P)
平均分散粒径 (μm)	4	7	4	10	10
固型分濃度 (%)	10	10	10	10	10
界面活性剤	ポリオキシエチレン ノニルフェニルエーテル HLB=7.8	ポリオキシエチレン ノニルフェニルエーテル HLB=7.8	ポリオキシエチレン ノニルフェニルエーテル HLB=7.8	ポリオキシエチレン ノニルフェニルエーテル HLB=7.8	ポリオキシエチレン ノニルフェニルエーテル HLB=7.8
界面活性剤 (部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
凝集剤	0.1NH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1NH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1NH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1NH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1NH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
凝集剤 (部)	40	40	40	40	40
親水性溶媒	イソプロピル アルコール	イソプロピル アルコール	イソプロピル アルコール	イソプロピル アルコール	イソプロピル アルコール
親水性溶媒 (部)	500	500	500	500	500
分散時間	30分	30分	30分	30分	30分
有機溶媒	イソプロピルアルコール	イソプロピルアルコール	MIBK	酢酸エチル	テトラクロロエチレン
有機溶媒 (部)	120	120	120	120	120
分散体中水分 (%)	1.0	1.0	0.3	0.4	0.2
分散体中固型分 (%)	43	43	40	40	34
堆積膜厚 (μm)	4.0	7	4.0	4.0	4.0
分散体100メッシュ通過 残渣 (対固型分) (%)	0.7	1.0	0.4	0.2	0.2